

Date: 5-20-02

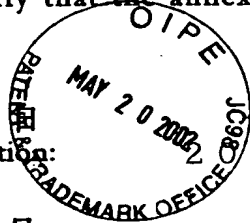
日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:



2000年12月27日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-399466

[ ST.10/C ]:

[ JP2000-399466 ]

出 願 人

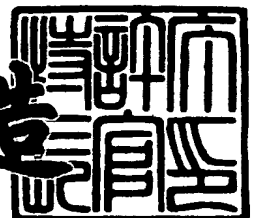
Applicant(s):

株式会社日本触媒

2002年 2月 5日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2002-3004220

【書類名】 特許願

【整理番号】 K7812

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C04B 24/00

【発明の名称】 ポリカルボン酸系共重合体

【請求項の数】 4

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府吹田市西御旅町 5 番 8 号 株式会社日本触媒内

    【氏名】 湯浅 務

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府吹田市西御旅町 5 番 8 号 株式会社日本触媒内

    【氏名】 西川 朋孝

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府吹田市西御旅町 5 番 8 号 株式会社日本触媒内

    【氏名】 坂本 登

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府吹田市西御旅町 5 番 8 号 株式会社日本触媒内

    【氏名】 枚田 健

【特許出願人】

    【識別番号】 000004628

    【氏名又は名称】 株式会社日本触媒

【代理人】

    【識別番号】 100086586

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 安富 康男

【選任した代理人】

    【識別番号】 100112025

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 玉井 敬憲

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 033891

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0004002

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリカルボン酸系共重合体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリアルキレンイミン系不飽和単量体（A）及び不飽和カルボン酸系単量体（B）を含む単量体混合物を共重合してなることを特徴とするポリカルボン酸系共重合体。

【請求項 2】 前記ポリアルキレンイミン系不飽和単量体（A）は、オキシアルキレン基を有することを特徴とする請求項 1 記載のポリカルボン酸系共重合体。

【請求項 3】 更に、前記単量体混合物は、ポリアルキレングリコール鎖を有する不飽和単量体（C）を含むことを特徴とする請求項 1 又は 2 記載のポリカルボン酸系共重合体。

【請求項 4】 請求項 1、2 又は 3 記載のポリカルボン酸系共重合体を含んでなることを特徴とするセメント添加剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ポリカルボン酸系共重合体及びセメント添加剤に関する。より詳しくは、超高強度用減水剤に好適に用いることができるポリカルボン酸系共重合体及びそれを含んでなるセメント添加剤に関する。

【0002】

【従来の技術】

ポリカルボン酸系共重合体は、セメントペースト、モルタル、コンクリート等のセメント組成物等のセメント混和剤の成分として広く用いられており、セメント組成物から土木・建築構造物等を構築するために欠かすことのできないものとなっている。このようなポリカルボン酸系共重合体を含むセメント混和剤は減水剤として用いられ、セメント組成物の流動性を高めてセメント組成物を減水させることにより、硬化物の強度や耐久性等を向上させる作用を有することになる。こ

のような減水剤は、従来のナフタレン系等の減水剤に比べて高い減水性能を発揮するため、高性能 A E 減水剤として多くの実績がある。

【 0 0 0 3 】

ところで、土木・建築構造物の土台部分等では、高い強度や耐久性が必要であり、コンクリートの中でも高い性能を発揮する、いわゆる超高強度コンクリートが使用されている。このような超高強度コンクリート用の減水剤としては、コンクリート中の水の量を十分に少なくして高い性能が発揮されるように減水性能が高い超高強度用減水剤が用いられることになる。超高強度用減水剤には、例えば、メタクリル酸とメタクリル酸ポリエチレンオキシドエステルとの共重合体等が用いられているが、この超高強度用減水剤で超高強度コンクリートを製造すると、粘性が高いコンクリートとなるため、作業性を改善することができる超高強度用減水剤が求められている。

【 0 0 0 4 】

特開 2 0 0 0 - 1 9 1 3 5 6 号公報には、化合物 A として特定のポリアミン系単量体と、化合物 B として特定の不飽和カルボン酸系単量体と、化合物 C として特定のポリアルキレングリコール系単量体とを、化合物 A : 化合物 B : 化合物 C = 1 0 ~ 4 0 重量% : 1 0 ~ 4 0 重量% : 5 0 ~ 8 0 重量% の割合で共重合させた水溶性両性型共重合体を主成分とするセメント分散剤に関し、超高強度コンクリートのための分散剤として用いることができ、現場作業性に優れることが開示されている。

【 0 0 0 5 】

しかしながら、この公報における全ての実施例においては、化合物 A、化合物 B 及び化合物 C を共重合して水溶性両性型共重合体を得ているが、この実施例のように共重合すると、重合率が極端に低下することになる。従って、水溶性両性型共重合体の分子量が低下し、また、製造効率が低下することになる。このような水溶性両性型共重合体を超高強度コンクリートの製造に用いると、高い性能が要求される超高強度コンクリートにおいて水溶性両性型共重合体が十分な作用を発揮することができないことになり、超高強度コンクリートの性能や品質が低下することになる。これに起因して、土木・建築構造物等の硬化物の強度や耐久性等

が低下して安全性の低下や修復コストの増大等の問題が生じるおそれがあることから、超高強度コンクリートに用いて作業性を向上し、かつ、高い性能や品質を発揮させることができる共重合体を研究する余地があった。

## 【 0 0 0 6 】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記現状に鑑みてなされたものであり、セメント組成物等の減水性や作業性を優れたものとし、しかも、その硬化物の強度や耐久性を優れたものとするところから、超高強度コンクリートに好適に用いることができるポリカルボン酸系共重合体及びセメント添加剤を提供することを目的とするものである。

## 【 0 0 0 7 】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、超高強度用減水剤に用いることができるポリカルボン酸系共重合体について鋭意研究を進めた結果、ポリアルキレンイミン系不飽和単量体（A）及び不飽和カルボン酸系単量体（B）を必須とする単量体混合物を共重合してなるポリカルボン酸系共重合体に着目し、このような共重合体が超高強度コンクリート等に好適に用いることができることに想到した。また、ポリアルキレンイミン系不飽和単量体（A）がオキシアルキレン基を有してもよいことや、ポリアルキレングリコール鎖を有する不飽和単量体（C）も必須とする単量体混合物を共重合してなるポリカルボン酸系共重合体では、超高強度コンクリート等により好適に用いることができることも見いだし、本発明に到達したものである。

## 【 0 0 0 8 】

すなわち本発明は、ポリアルキレンイミン系不飽和単量体（A）及び不飽和カルボン酸系単量体（B）を含む単量体混合物を共重合してなるポリカルボン酸系共重合体である。

本発明はまた、上記ポリカルボン酸系共重合体を含んでなるセメント添加剤でもある。

以下に、本発明を詳述する。

## 【 0 0 0 9 】

本発明のポリカルボン酸系共重合体は、ポリアルキレンイミン系不飽和単量体（A）及び不飽和カルボン酸系単量体（B）を含む単量体混合物を共重合してなる。これらの単量体はそれぞれ単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。本発明の好ましい形態としては、上記ポリアルキレンイミン系不飽和単量体（A）が、オキシアルキレン基を有することである。これらの単量体の重量割合としては、例えば、単量体（A）が1～99重量%、単量体（B）が99～1重量%であることが好ましい。これらの単量体の重量割合が上記範囲を外れると、後述するように各単量体により形成される繰り返し単位が有する機能を有効に発揮させることができなくなり、本発明の作用効果を十分に発現することができないこととなる。より好ましくは、単量体（A）が20～95重量%、単量体（B）が80～5重量%である。なお、上記単量体（A）及び（B）の重量割合は、単量体（A）及び（B）の重量の合計を100重量%とした場合の重量%である。

#### 【0010】

本発明では、更に、上記単量体混合物が、ポリアルキレングリコール鎖を有する不飽和単量体（C）を含むことが好ましい。これにより、本発明の作用効果をより発揮させることができる。この場合には、単量体（A）が1～98重量%、単量体（B）が1～98重量%、単量体（C）が1～98重量%であることが好ましい。より好ましくは、単量体（A）が1～80重量%、単量体（B）が1～50重量%、単量体（C）が30～98重量%であり、更に好ましくは、単量体（A）が1～50重量%、単量体（B）が1～40重量%、単量体（C）が30～98重量%である。なお、上記単量体（A）、（B）及び（C）の重量割合は、単量体（A）、（B）及び（C）の重量の合計を100重量%とした場合の重量%である。また、本発明では、後述するように、上記単量体以外のその他の単量体を用いることもできるが、その他の単量体を用いる場合には、単量体（A）、（B）及び（C）の合計が単量体混合物中において主成分となるようにすることが好ましい。

#### 【0011】

本発明のポリカルボン酸系共重合体では、ポリアルキレンイミン系不飽和単量体（A）により形成される繰り返し単位が不飽和カルボン酸系単量体（B）やポリ



アルキレングリコール鎖を有する不飽和単量体 (C) により形成される繰り返し単位が有する機能と相まってセメント組成物等の減水性や作業性を優れたものとする機能を発揮することになり、不飽和カルボン酸系単量体 (B) により形成される繰り返し単位がポリカルボン酸系共重合体をセメント粒子に吸着させる機能を発揮することになり、ポリアルキレングリコール鎖を有する不飽和単量体 (C) により形成される繰り返し単位がオキシアルキレン基の親水性と立体反発とによりセメント組成物等の分散性を向上させる機能を発揮することになると考えられる。また、ポリアルキレンイミン系不飽和単量体 (A) により形成される繰り返し単位は、1 分子中に多くの窒素原子を有するものであり、これに起因して上記機能を効果的に発揮することになると考えられる。これらの機能を発揮することにより、セメント組成物等の減水性や作業性を優れたものとし、しかも、その硬化物の強度や耐久性を優れたものとするができることになる。従って、本発明のポリカルボン酸系共重合体を含むセメント添加剤が超高強度コンクリートに好適に用いることができる超高強度用減水剤等として好適に用いられることになる。なお、超高強度コンクリートとは、セメント組成物の分野で一般的にそのように称されているもの、すなわち従来のコンクリートに比べて水の含有量を少なくしてもその硬化物が従来と同等又はより高い強度となるようなコンクリートを意味し、例えば、水/セメント比が 25% 以下、特に 18% 程度であっても通常の使用に支障をきたすことのない作業性を有するコンクリートとなり、その硬化物が  $100\text{ N/mm}^2$  以上の圧縮強度を示すことになるものである。

#### 【0012】

先ず、本発明のポリカルボン酸系共重合体を形成することになる単量体混合物を構成する単量体について以下に説明する。

上記ポリアルキレンイミン系不飽和単量体 (A) は、不飽和基を有するポリアルキレンイミンであれば特に限定されず、例えば、ポリアルキレンイミンに、該ポリアルキレンイミンが有するアミノ基やイミノ基と反応する官能基をもつ不飽和化合物を反応させて得ることができる。また、本発明では、ポリアルキレンイミン系不飽和単量体 (A) が、オキシアルキレン基を有することが好ましいが、このようなポリアルキレンイミン系不飽和単量体 (A) は、不飽和基とオキシアル

キレン基とを有するポリアルキレンイミンであれば特に限定されず、例えば、ポリアルキレンイミンが有するアミノ基やイミノ基の窒素原子にアルキレンオキシドを付加した化合物に、該化合物が有する水酸基やアミノ基、イミノ基と反応する官能基をもつ不飽和化合物を反応させて得ることができる。なお、アルキレンオキシドが付加するアミノ基やイミノ基の窒素原子は、活性水素原子をもつものである。

## 【 0 0 1 3 】

上記オキシアルキレン基を有するポリアルキレンイミン系不飽和単量体（A）を得る場合、ポリアルキレンイミンにアルキレンオキシドを付加した化合物に不飽和基を導入する方法としては、例えば、ポリアルキレンイミンにアルキレンオキシドを付加した化合物が有する水酸基を（メタ）アクリル酸や（メタ）アクリル酸アルキルエステル等の不飽和化合物でエステル交換して不飽和基を導入する方法、ポリアルキレンイミンにアルキレンオキシドを付加した化合物が有するアミノ基を（メタ）アクリル酸や（メタ）アクリル酸アルキルエステル等の不飽和化合物でアミド化して不飽和基を導入する方法、ポリアルキレンイミンにアルキレンオキシドを付加した化合物が有する水酸基を（メタ）アクリル酸グリシジルや（メタ）アクリル酸グリシジルエステル等のエポキシ化合物を反応させて不飽和基を導入する方法等が挙げられるが、本発明では特に限定されるものではない。

## 【 0 0 1 4 】

上記ポリアルキレンイミンとしては、例えば、エチレンイミン、プロピレンイミン、1，2－ブチレンイミン、2，3－ブチレンイミン、1，1－ジメチルエチレンイミン等の炭素数2～8アルキレンイミンの1種又は2種以上を常法により重合して得られる、これらのアルキレンイミンの単独重合体や共重合体が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。このようなポリアルキレンイミンによりポリアルキレンイミン系不飽和単量体（A）のポリアルキレンイミン鎖が形成されることになるが、該ポリアルキレンイミン鎖は、直鎖状の構造、分枝状の構造、三次元状に架橋された構造のいずれであってもよい。このようなポリアルキレンイミンでは、通常、構造中に第3級アミノ基の他、活性水素原子をもつ第1級アミノ基や第2級アミノ基（イミノ基）を有すること

になる。

【0015】

上記不飽和化合物としては、例えば、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸等の不飽和カルボン酸；(メタ)アクリル酸無水物、無水マレイン酸等の不飽和カルボン酸無水物；(メタ)アクリル酸クロライド等の不飽和カルボン酸ハロゲン化物；炭素数1～30の(メタ)アクリル酸アルキルエステル、炭素数1～30のマレイン酸モノエステル、炭素数1～30のマレイン酸ジエステル等の不飽和カルボン酸エステル；(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アリルグリシジルエーテル等のエポキシ化合物等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0016】

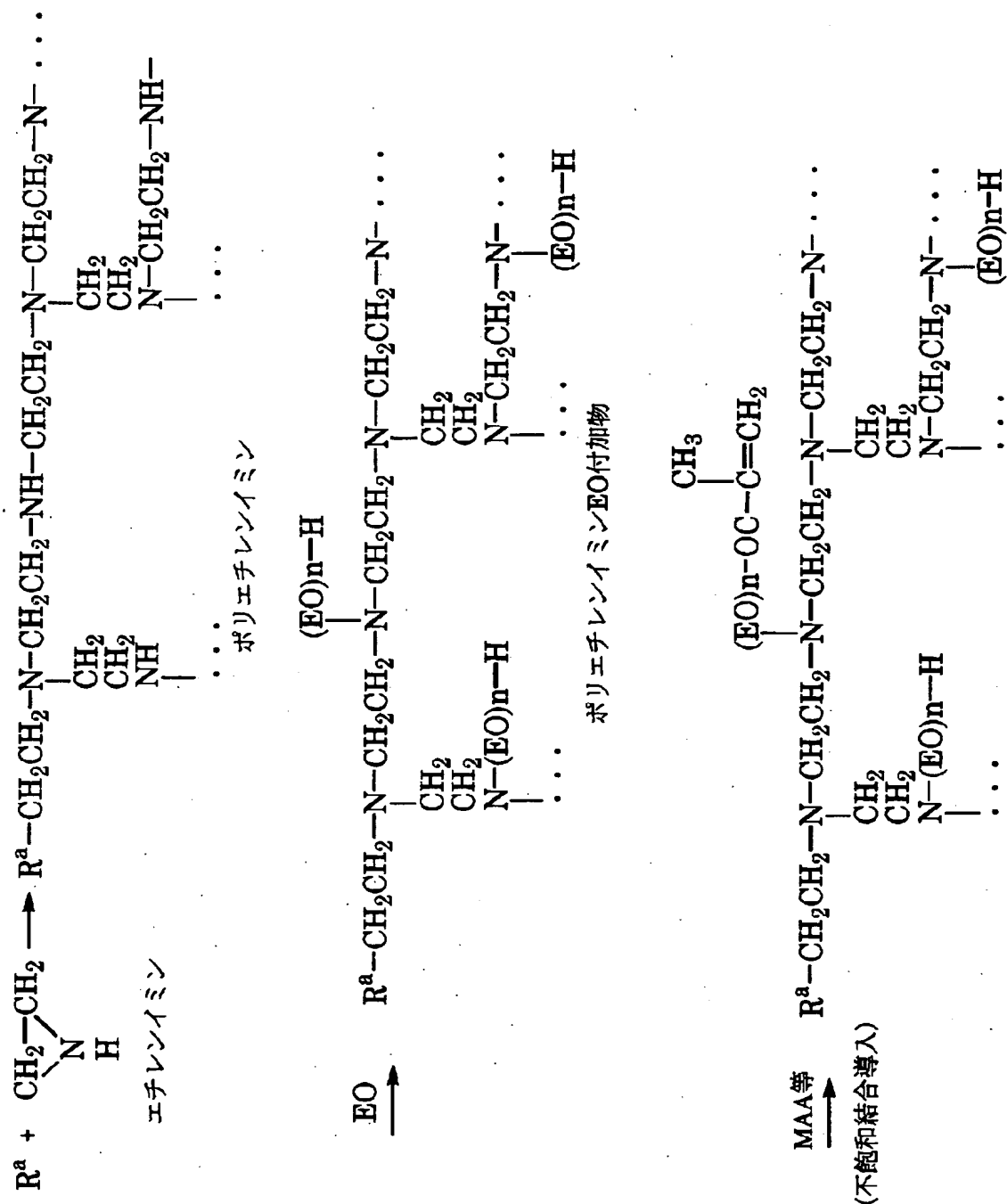
上記ポリアルキレンイミンに付加させるアルキレンオキシドとしては、例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、イソブチレンオキシド、1-ブテンオキシド、2-ブテンオキシド、トリメチルエチレンオキシド、テトラメチレンオキシド、テトラメチルエチレンオキシド、ブタジエンモノオキシド、オクチレンオキシド等の炭素数2～8のアルキレンオキシドの他、ジペンタンエチレンオキシド、ジヘキサシエンエチレンオキシド等の脂肪族エポキシド；トリメチレンオキシド、テトラメチレンオキシド、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、オクチレンオキシド等の脂環エポキシド；スチレンオキシド、1,1-ジフェニルエチレンオキシド等の芳香族エポキシド等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0017】

上記オキシアルキレン基を有するポリアルキレンイミン系不飽和単量体(A)を得る反応式の一例として、開始剤とエチレンイミンによりポリエチレンイミンを合成した後、ポリエチレンイミンが有する活性水素原子をもつ窒素原子にエチレンオキシドを付加してポリエチレンイミンエチレンオキシド付加物とし、次いで、メタクリル酸によりエステル交換反応を行う反応式を下記に示す。

【0018】

【化 1】



【 0 0 1 9 】

上記反応式中、 $R^a$  は、開始剤を表し、EOは、エチレンオキシドを表し、 $-(EO)_n-H$ は、ポリエチレンイミンにおいて活性水素原子をもつ窒素原子にエチレンオキシドn個が付加していることを表し、MAAは、メタクリル酸を表す。なお、化学式中の「 $\cdots$ 」の記号は、重合鎖が同様に続いていくことを表し

ている。

#### 【0020】

上記ポリアルキレンイミン系不飽和単量体 (A) やオキシアルキレン基を有するポリアルキレンイミン系不飽和単量体 (A) では、ポリアルキレンイミン鎖を有するが、このようなポリアルキレンイミン鎖は、エチレンイミンを主体として形成されるものであることが好ましい。この場合、「主体」とは、ポリアルキレンイミン鎖が2種以上のアルキレンイミンにより形成されるときに、全アルキレンイミンのモル数において、大半を占めるものであることを意味する。本発明においては、ポリアルキレンイミン鎖を形成するアルキレンイミンにおいて、大半を占めるものがエチレンイミンであることにより、ポリカルボン酸系共重合体の親水性が向上して作用効果が十分に発揮されるので、上記作用効果が十分に発揮される程度に、ポリアルキレンイミン鎖を形成するアルキレンイミンとしてエチレンイミンを用いることをもって、上記にいう「大半を占める」こととなるので、上記「主体」となりうることとなる。

#### 【0021】

上記ポリアルキレンイミン鎖を形成するアルキレンイミンにおいて、上記「大半を占める」ことを全アルキレンイミン100モル%中のエチレンイミンのモル%で表すとき、例えば、50～100モル%が好ましい。50モル%未満であると、ポリアルキレンイミン鎖の親水性が低下するおそれがある。より好ましくは、60～100モル%であり、更に好ましくは、70～100モル%であり、特に好ましくは、80～100モル%であり、最も好ましくは、90～100モル%である。

#### 【0022】

上記ポリアルキレンイミン系不飽和単量体 (A) やオキシアルキレン基を有するポリアルキレンイミン系不飽和単量体 (A) ではまた、ポリアルキレンイミン鎖1つあたりのアルキレンイミンの平均重合数としては、例えば、2～300であることが好ましい。2未満であると、ポリアルキレンイミン系不飽和単量体 (A) の機能が十分に発揮されないおそれがあり、300を超えると、ポリアルキレンイミン系不飽和単量体 (A) の重合性が低下するおそれがある。より好ましく

は、2～100であり、更に好ましくは、5～100であり、特に好ましくは、5～75であり、最も好ましくは、5～50である。

【0023】

上記オキシアルキレン基を有するポリアルキレンイミン系不飽和単量体（A）では、オキシアルキレン基が1つにより形成される基又はオキシアルキレン基が2つ以上付加して形成される基を有することになる。オキシアルキレン基が2つ以上付加して形成される基では、1種又は2種以上のオキシアルキレン基により形成されることになり、2種以上のオキシアルキレン基により形成される場合には、2種以上のオキシアルキレン基がランダム付加、ブロック付加、交互付加等のいずれの付加形態であってもよい。なお、上記オキシアルキレン基により形成される基が1分子内に複数存在する場合には、これらは、同一であってもよく、異なってもよい。

【0024】

上記オキシアルキレン基により形成される基は、オキシエチレン基を主体とするものであることが好ましい。この場合、「主体」とは、上述したのと同様に、オキシエチレン基が単量体中に2種以上存在するときに、全オキシアルキレン基の存在数において、大半を占めるものであることを意味する。これにより、ポリカルボン酸系共重合体の親水性が向上して作用効果が十分に発揮されることになる。

【0025】

上記オキシアルキレン基において、上記「大半を占める」ことを全オキシアルキレン基オキシアルキレン100モル%中のオキシエチレン基のモル%で表すとき、例えば、50～100モル%が好ましい。50モル%未満であると、オキシアルキレン基から形成される基の親水性が低下するおそれがある。より好ましくは、60～100モル%であり、更に好ましくは、70～100モル%であり、特に好ましくは、80～100モル%であり、最も好ましくは、90～100モル%である。

【0026】

上記オキシアルキレン基を有するポリアルキレンイミン系不飽和単量体（A）で

は更に、オキシアルキレン基の平均付加モル数としては、例えば、0～300とすることが好ましい。300を超えると、ポリアルキレンイミン系不飽和単量体（A）の重合性が低下するおそれがある。より好ましくは、0.3～270であり、更に好ましくは、0.5～250であり、特に好ましくは、1～220であり、最も好ましくは、2～200である。ポリアルキレンイミン系不飽和単量体（A）におけるオキシアルキレン基の平均付加モル数がこのような範囲を外れると、セメント組成物等の流動性を優れたものとするポリカルボン酸系共重合体の作用効果が十分に発揮されないおそれがある。なお、上記平均付加モル数とは、ポリアルキレンイミン系不飽和単量体（A）が有するオキシアルキレン基により形成される基1モル中において付加している当該オキシアルキレン基のモル数の平均値、又は、ポリアルキレンイミン系不飽和単量体（A）を形成することになるポリアルキレンイミンが有する活性水素原子をもつ窒素原子1モルに対して付加している当該オキシアルキレン基のモル数の平均値を意味する。また、上記平均付加モル数が0であるポリアルキレンイミン系不飽和単量体（A）は、オキシアルキレン基を有しないものとなる。

## 【0027】

上記ポリアルキレンイミン系不飽和単量体（A）やオキシアルキレン基を有するポリアルキレンイミン系不飽和単量体（A）の重量平均分子量としては、例えば、1000～500000であることが好ましい。より好ましくは、3000～300000、更に好ましくは、10000～100000、特に好ましくは、15000～80000である。

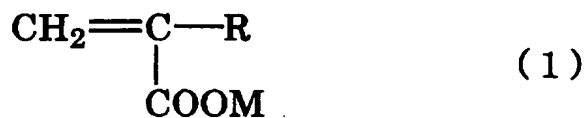
## 【0028】

本発明における不飽和カルボン酸系単量体（B）は、不飽和基とカルボアニオンを形成しうる基とを有する単量体であれば特に限定されず、例えば、不飽和モノカルボン酸系単量体や不飽和ジカルボン酸系単量体等が挙げられる。

上記不飽和モノカルボン酸系単量体としては、分子内に不飽和基とカルボアニオンを形成しうる基とを1つずつ有する単量体であれば特に限定されず、例えば、下記一般式（1）で表される化合物であることが好ましい。

## 【0029】

【化2】



【0030】

上記一般式(1)中、Rは、水素原子又はメチル基を表す。Mは、水素原子、金属原子、アンモニウム基又は有機アミン基を表す。

上記一般式(1)のMにおける金属原子としては特に限定されず、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属原子等の一価の金属原子；カルシウム、マグネシウム等のアルカリ土類金属原子等の二価の金属原子；アルミニウム、鉄等の三価の金属原子等が挙げられる。また、有機アミン基としては特に限定されず、例えば、エタノールアミン基、ジエタノールアミン基、トリエタノールアミン基等のアルカノールアミン基や、トリエチルアミン基等が挙げられる。

更に、アンモニウム基であってもよい。このような不飽和モノカルボン酸系単量体としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸等；これらの一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩、有機アミン塩等が挙げられる。これらの中でも、セメント分散性能の向上の面から、メタクリル酸；その一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩、有機アミン塩等を用いることが好ましく、不飽和カルボン酸系単量体(B)として好適である。

【0031】

上記不飽和ジカルボン酸系単量体としては、分子内に不飽和基を1つとカルボアニオンを形成しうる基を2つとを有する単量体であれば特に限定されず、例えば、マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸、フマル酸等や、それらの一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩及び有機アミン塩等、又は、それらの無水物が挙げられる。

上記不飽和カルボン酸系単量体(B)としては、これらの他にも、不飽和ジカルボン酸系単量体と炭素数1～22個のアルコールとのハーフエステル、不飽和ジカルボン酸類と炭素数1～22のアミンとのハーフアミド、不飽和ジカルボン酸



系単量体と炭素数 2～4 のグリコールとのハーフエステル、マレアミン酸と炭素数 2～4 のグリコールとのハーフアミド等が挙げられる。

## 【 0 0 3 2 】

本発明におけるポリアルキレングリコール鎖を有する不飽和単量体 (C) は、不飽和基とポリアルキレングリコール鎖とを有する単量体であれば特に限定されず、例えば、ポリアルキレングリコールエステル系単量体や不飽和アルコールポリアルキレングリコール付加物等が挙げられる。

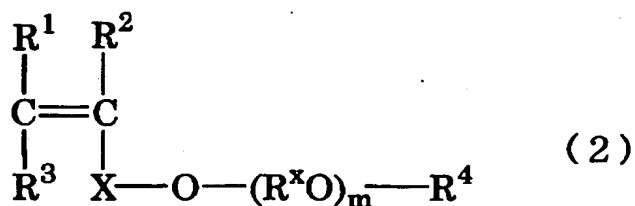
上記ポリアルキレングリコールエステル系単量体としては、不飽和基とポリアルキレングリコール鎖とがエステル結合を介して結合された構造を有する単量体であれば特に限定されず、例えば、不飽和カルボン酸ポリアルキレングリコールエステル系化合物が挙げられ、中でも、(アルコキシ)ポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリル酸エステルが好適である。

## 【 0 0 3 3 】

上記不飽和アルコールポリアルキレングリコール付加物としては、不飽和基を有するアルコールにポリアルキレングリコール鎖が付加した構造を有する化合物であれば特に限定されず、例えば、ビニルアルコールアルキレンオキシド付加物、(メタ)アリルアルコールアルキレンオキシド付加物、3-ブテン-1-オールアルキレンオキシド付加物、イソブレンアルコール(3-メチル-3-ブテン-1-オール)アルキレンオキシド付加物、3-メチル-2-ブテン-1-オールアルキレンオキシド付加物等が挙げられる。このような不飽和アルコールポリアルキレングリコール付加物としては、例えば、下記一般式(2)で表される化合物であることが好ましい。

## 【 0 0 3 4 】

## 【 化 3 】



## 【0035】

上記一般式(2)中、 $R^1$ 、 $R^2$  及び  $R^3$  は、同一若しくは異なって、水素原子又はメチル基を表す。 $R^4$  は、水素原子又は炭素数1～20の炭化水素基を表す。 $R^X$  は、同一又は異なって、炭素数2～18のアルキレン基を表す。 $m$ は、 $R^X$  Oで表されるオキシアルキレン基の平均付加モル数を表し、1～300の数である。 $X$ は、炭素数1～5の二価のアルキレン基又はビニル基の場合、 $X$ に結合している炭素原子、酸素原子同士が直接結合していることを表す。

## 【0036】

上記一般式(2)における $-(R^X O)-$ で表されるオキシアルキレン基が同一の不飽和アルコールポリアルキレングリコール付加物に2種以上存在する場合には、 $-(R^X O)-$ で表されるオキシアルキレン基がランダム付加、ブロック付加、交互付加等のいずれの付加形態であってもよい。

## 【0037】

上記 $-(R^X O)-$ で表されるオキシアルキレン基は、炭素数2～18のアルキレンオキシド付加物であるが、このようなアルキレンオキシド付加物の構造は、例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、イソブチレンオキシド、1-ブテンオキシド、2-ブテンオキシド等のアルキレンオキシドの1種又は2種以上により形成される構造である。このようなアルキレンオキシド付加物の中でも、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド付加物であることが好ましい。

## 【0038】

上記 $R^X$  Oで表されるオキシアルキレン基の平均付加モル数である $m$ は、1～300の数である。 $m$ が300を超えると、単量体の重合性が低下することになる。 $m$ の好ましい範囲としては、2以上であり、また、 $-(R^X O)_m-$ の中で、オキシエチレン基の平均付加モル数としては、2以上であることが好ましい。 $m$ が2未満であったり、オキシエチレン基の平均付加モル数が2未満であったりすると、セメント粒子等を分散させるために十分な親水性、立体障害が得られないおそれがあるため、優れた流動性を得ることができないおそれがある。 $m$ の範囲としては、より好ましくは、10～250であり、更に好ましくは、20～15

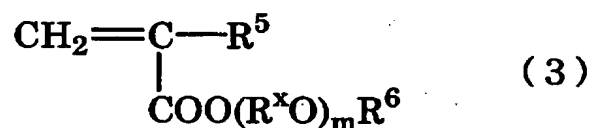
0である。また、オキシエチレン基の平均付加モル数としては、より好ましくは、10～250であり、更に好ましくは、20～150である。なお、平均付加モル数とは、単量体1モル中において付加している当該有機基のモル数の平均値を意味する。

【0039】

上記（アルコキシ）ポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリル酸エステルとしては、例えば、下記一般式（3）で表される化合物であることが好ましい。

【0040】

【化4】



【0041】

上記一般式（3）中、 $\text{R}^5$  は、水素原子又はメチル基を表す。 $\text{R}^{\text{X}}$  は、同一又は異なって、炭素数2～18のアルキレン基を表す。 $\text{R}^6$  は、水素原子又は炭素数1～30の炭化水素基を表す。 $m$ は、 $\text{R}^{\text{X}}\text{O}$ で表されるオキシアルキレン基の平均付加モル数を表し、1～300の数である。

上記一般式（3）における $-(\text{R}^{\text{X}}\text{O})-$ で表されるオキシアルキレン基、 $\text{R}^{\text{X}}\text{O}$ で表されるオキシアルキレン基の平均付加モル数である $m$ としては、一般式（2）と同様である。また、（メタ）アクリル酸とのエステル結合部分にエチレンオキシド部分が付加していることが（メタ）アクリル酸とのエステル化の生産性の向上の点から好ましい。

【0042】

上記 $\text{R}^6$ は、炭素数が30を超えると、ポリカルボン酸系共重合体の疎水性が強くなりすぎるために、良好な分散性を得ることができないことになる。 $\text{R}^6$ の好ましい形態としては、分散性の点から、炭素数1～20の炭化水素基又は水素である。より好ましくは、炭素数1～10、更に好ましくは、炭素数1～3、特に好ましくは、炭素数1～2の炭化水素基である。また、優れた材料分離防止性能

【 0 0 4 3 】

【0044】

メトキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、メトキシ {ポリエチレングリコール（ポリ）プロピレングリコール} モノ（メタ）アクリレート、メトキシ {ポリエチレングリコール（ポリ）ブチレングリコール} モノ（メタ）アクリレート、メトキシ {ポリエチレングリコール（ポリ）プロピレングリコール（ポリ）ブチレングリコール} モノ（メタ）アクリレート、エトキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、エトキシ {ポリエチレングリコール（ポリ）プロピレングリコール} モノ（メタ）アクリレート、エトキシ {ポリエチレングリコール（ポリ）ブチレングリコール} モノ（メタ）アクリレート、エトキシ {ポリエチレングリコール（ポリ）プロピレングリコール（ポリ）ブチレングリコール} モノ（メタ）アクリレート、

チレングリコール（ポリ）ブチレングリコール} モノ（メタ）アクリレート、エトキシ {ポリエチレングリコール（ポリ）プロピレングリコール（ポリ）ブチレングリコール} モノ（メタ）アクリレート、プロポキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、プロポキシ {ポリエチレングリコール（ポリ）プロピレングリコール} モノ（メタ）アクリレート、プロポキシ {ポリエチレングリコール（ポリ）ブチレングリコール} モノ（メタ）アクリレート、プロポキシ {ポリエチレングリコール（ポリ）プロピレングリコール（ポリ）ブチレングリコール} モノ（メタ）アクリレート。

## 【0045】

ブトキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ブトキシ {ポリエチレングリコール（ポリ）プロピレングリコール} モノ（メタ）アクリレート、ブトキシ {ポリエチレングリコール（ポリ）ブチレングリコール} モノ（メタ）アクリレート、ブトキシ {ポリエチレングリコール（ポリ）プロピレングリコール（ポリ）ブチレングリコール} モノ（メタ）アクリレート、ペントキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ペントキシ {ポリエチレングリコール（ポリ）プロピレングリコール} モノ（メタ）アクリレート、ペントキシ {ポリエチレングリコール（ポリ）ブチレングリコール} モノ（メタ）アクリレート、ペントキシ {ポリエチレングリコール（ポリ）プロピレングリコール（ポリ）ブチレングリコール} モノ（メタ）アクリレート、ヘキソキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ヘキソキシ {ポリエチレングリコール（ポリ）プロピレングリコール} モノ（メタ）アクリレート、ヘキソキシ {ポリエチレングリコール（ポリ）ブチレングリコール} モノ（メタ）アクリレート、ヘキソキシ {ポリエチレングリコール（ポリ）プロピレングリコール（ポリ）ブチレングリコール} モノ（メタ）アクリレート。

## 【0046】

ヘプトキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ヘプトキシ {ポリエチレングリコール（ポリ）プロピレングリコール} モノ（メタ）アクリレート、ヘプトキシ {ポリエチレングリコール（ポリ）ブチレングリコール} モノ（メタ）アクリレート、ヘプトキシ {ポリエチレングリコール（ポリ）プロピレ

グリコール（ポリ）ブチレングリコール} モノ（メタ）アクリレート、オクトキシ  
 シポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、オクトキシ {ポリエチレ  
 ングリコール（ポリ）プロピレングリコール} モノ（メタ）アクリレート、オク  
 トキシ {ポリエチレングリコール（ポリ）ブチレングリコール} モノ（メタ）ア  
 クリレート、オクトキシ {ポリエチレングリコール（ポリ）プロピレングリコー  
 ル（ポリ）ブチレングリコール} モノ（メタ）アクリレート、ノナノキシポリエ  
 チレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ノナノキシ {ポリエチレングリコ  
 ール（ポリ）プロピレングリコール} モノ（メタ）アクリレート、ノナノキシ {  
 ポリエチレングリコール（ポリ）ブチレングリコール} モノ（メタ）アクリレー  
 ト、ノナノキシ {ポリエチレングリコール（ポリ）プロピレングリコール（ポリ  
 ）ブチレングリコール} モノ（メタ）アクリレート。

## 【0047】

デカノキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、デカナノキシ {  
 ポリエチレングリコール（ポリ）プロピレングリコール} モノ（メタ）アクリレ  
 ート、デカノキシ {ポリエチレングリコール（ポリ）ブチレングリコール} モノ  
 （メタ）アクリレート、デカノキシ {ポリエチレングリコール（ポリ）プロピレ  
 ングリコール（ポリ）ブチレングリコール} モノ（メタ）アクリレート、ウンデ  
 カノキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ウンデカナノキシ  
 {ポリエチレングリコール（ポリ）プロピレングリコール} モノ（メタ）アクリ  
 レート、ウンデカノキシ {ポリエチレングリコール（ポリ）ブチレングリコール  
 } モノ（メタ）アクリレート、ウンデカノキシ {ポリエチレングリコール（ポリ  
 ）プロピレングリコール（ポリ）ブチレングリコール} モノ（メタ）アクリレー  
 ト、ドデカノキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ドデカナ  
 ノキシ {ポリエチレングリコール（ポリ）プロピレングリコール} モノ（メタ）  
 アクリレート、ドデカノキシ {ポリエチレングリコール（ポリ）ブチレングリコ  
 ール} モノ（メタ）アクリレート、ドデカノキシ {ポリエチレングリコール（ポ  
 リ）プロピレングリコール（ポリ）ブチレングリコール} モノ（メタ）アクリレ  
 ート。

## 【0048】

トリデカノキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、トリデカナノキシ {ポリエチレングリコール（ポリ）プロピレングリコール} モノ（メタ）アクリレート、トリデカノキシ {ポリエチレングリコール（ポリ）ブチレングリコール} モノ（メタ）アクリレート、トリデカノキシ {ポリエチレングリコール（ポリ）プロピレングリコール（ポリ）ブチレングリコール} モノ（メタ）アクリレート、テトラデカノキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、テトラデカナノキシ {ポリエチレングリコール（ポリ）プロピレングリコール} モノ（メタ）アクリレート、テトラデカノキシ {ポリエチレングリコール（ポリ）ブチレングリコール} モノ（メタ）アクリレート、テトラデカノキシ {ポリエチレングリコール（ポリ）プロピレングリコール（ポリ）ブチレングリコール} モノ（メタ）アクリレート、ペンタデカノキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ペンタデカナノキシ {ポリエチレングリコール（ポリ）プロピレングリコール} モノ（メタ）アクリレート、ペンタデカノキシ {ポリエチレングリコール（ポリ）ブチレングリコール} モノ（メタ）アクリレート、ペンタデカノキシ {ポリエチレングリコール（ポリ）プロピレングリコール（ポリ）ブチレングリコール} モノ（メタ）アクリレート。

## 【0049】

ヘキサデカノキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ヘキサデカナノキシ {ポリエチレングリコール（ポリ）プロピレングリコール} モノ（メタ）アクリレート、ヘキサデカノキシ {ポリエチレングリコール（ポリ）ブチレングリコール} モノ（メタ）アクリレート、ヘキサデカノキシ {ポリエチレングリコール（ポリ）プロピレングリコール（ポリ）ブチレングリコール} モノ（メタ）アクリレート、ヘプタデカノキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ヘプタデカナノキシ {ポリエチレングリコール（ポリ）プロピレングリコール} モノ（メタ）アクリレート、ヘプタデカノキシ {ポリエチレングリコール（ポリ）ブチレングリコール} モノ（メタ）アクリレート、ヘプタデカノキシ {ポリエチレングリコール（ポリ）プロピレングリコール（ポリ）ブチレングリコール} モノ（メタ）アクリレート、オクタデカノキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、オクタデカナノキシ {ポリエチレングリコール（

ポリ) プロピレングリコール} モノ (メタ) アクリレート、オクタデカノキシ {  
 ポリエチレングリコール (ポリ) ブチレングリコール} モノ (メタ) アクリレー  
 ト、オクタデカノキシ {ポリエチレングリコール (ポリ) プロピレングリコール  
 (ポリ) ブチレングリコール} モノ (メタ) アクリレート。

## 【0050】

ノナデカノキシポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、ノナデカナ  
 ノキシ {ポリエチレングリコール (ポリ) プロピレングリコール} モノ (メタ)  
 アクリレート、ノナデカノキシ {ポリエチレングリコール (ポリ) ブチレングリ  
 コール} モノ (メタ) アクリレート、ノナデカノキシ {ポリエチレングリコール  
 (ポリ) プロピレングリコール (ポリ) ブチレングリコール} モノ (メタ) アク  
 リレート、シクロペントキシポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート  
 、シクロペントキシ {ポリエチレングリコール (ポリ) プロピレングリコール}  
 モノ (メタ) アクリレート、シクロペントキシ {ポリエチレングリコール (ポリ)  
 ) ブチレングリコール} モノ (メタ) アクリレート、シクロペントキシ {ポリエ  
 チレングリコール (ポリ) プロピレングリコール (ポリ) ブチレングリコール}  
 モノ (メタ) アクリレート、シクロヘキソキシポリエチレングリコールモノ (メ  
 タ) アクリレート、シクロヘキソキシ {ポリエチレングリコール (ポリ) プロピ  
 レングリコール} モノ (メタ) アクリレート、シクロヘキソキシ {ポリエチレン  
 グリコール (ポリ) ブチレングリコール} モノ (メタ) アクリレート、シクロヘ  
 キソキシ {ポリエチレングリコール (ポリ) プロピレングリコール (ポリ) ブチ  
 レングリコール} モノ (メタ) アクリレート。

## 【0051】

上記 (アルコキシ) ポリアルキレングリコールモノ (メタ) アクリル酸エステル  
 としては、上記一般式 (2) で表される化合物の他にも、例えば、フェノキシポ  
 リエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、フェノキシ {ポリエチレン  
 グリコール (ポリ) プロピレングリコール} モノ (メタ) アクリレート、フェノキ  
 シ {ポリエチレングリコール (ポリ) ブチレングリコール} モノ (メタ) アクリ  
 レート、フェノキシ {ポリエチレングリコール (ポリ) プロピレングリコール (ポ  
 リ) ブチレングリコール} モノ (メタ) アクリレート、(メタ) アリルオキシ



ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、（メタ）アリルオキシ {ポリエチレングリコール（ポリ）プロピレングリコール} モノ（メタ）アクリレート、（メタ）アリルオキシ {ポリエチレングリコール（ポリ）ブチレングリコール} モノ（メタ）アクリレート、（メタ）アリルオキシ {ポリエチレングリコール（ポリ）プロピレングリコール（ポリ）ブチレングリコール} モノ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

#### 【0052】

上記ポリアルキレングリコールエステル系単量体としては、（アルコキシ）ポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリル酸エステルの他にも、（アルコキシ）ポリアルキレングリコールモノマレイン酸エステル、（アルコキシ）ポリアルキレングリコールジマレイン酸エステル等が挙げられる。このような単量体としては、例えば、以下のもの等が挙げられる。

#### 【0053】

炭素数 1 ～ 22 個のアルコールや炭素数 1 ～ 22 のアミンに炭素数 2 ～ 4 のオキシアルキレンを 1 ～ 300 モル付加させたアルキルポリアルキレングリコールと上記不飽和ジカルボン酸系単量体とのハーフエステル、ジエステル；上記不飽和ジカルボン酸系単量体と炭素数 2 ～ 4 のグリコールの平均付加モル数 2 ～ 300 のポリアルキレングリコールとのハーフエステル、ジエステル；トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、（ポリ）エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、（ポリ）エチレングリコール（ポリ）プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート等の（ポリ）アルキレングリコールジ（メタ）アクリレート類；トリエチレングリコールジマレート、ポリエチレングリコールジマレート等の（ポリ）アルキレングリコールジマレート類等。

#### 【0054】

本発明のポリカルボン酸系共重合体を形成する単量体混合物は、更に、必要に応じて、上記単量体（A）、（B）及び（C）以外のその他の単量体（D）を含んでもよい。その他の単量体（D）としては特に限定されず、例えば、以下のもの等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

## 【 0 0 5 5 】

スチレン、ブロモスチレン、クロロスチレン、メチルスチレン等のスチレン類；  
1, 3-ブタジエン、イソプレン、イソブチレン等のジエン類；（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸ペンチル、（メタ）アクリル酸ヘキシル、（メタ）アクリル酸デシル、（メタ）アクリル酸ラウリル等の（メタ）アクリル酸エステル類；ヘキセン、ヘプテン、デセン等の $\alpha$ -オレフィン類；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル等のアルキルビニルエーテル類；酢酸ビニル等のビニルエステル類；酢酸アリル等のアリルエステル類等。

## 【 0 0 5 6 】

上記不飽和ジカルボン酸系単量体と炭素数 1 ～ 2 2 個のアルコールとのジエステル、上記不飽和ジカルボン酸類と炭素数 1 ～ 2 2 のアミンとのジアミド、上記不飽和ジカルボン酸系単量体と炭素数 2 ～ 4 のグリコールとのジエステル。

## 【 0 0 5 7 】

ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート等の二官能（メタ）アクリレート類；ビニルスルホネート、（メタ）アリルスルホネート、2-（メタ）アクリロキシエチルスルホネート、3-（メタ）アクリロキシプロピルスルホネート、3-（メタ）アクリロキシ-2-ヒドロキシプロピルスルホネート、3-（メタ）アクリロキシ-2-ヒドロキシプロピルスルホフェニルエーテル、3-（メタ）アクリロキシ-2-ヒドロキシプロピルオキシルスルホベンゾエート、4-（メタ）アクリロキシブチルスルホネート、（メタ）アクリルアミドメチルスルホン酸、（メタ）アクリルアミドエチルスルホン酸、2-メチルプロパンスルホン酸（メタ）アクリルアミド、スチレンスルホン酸等の不飽和スルホン酸類、並びに、それらの一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩及び有機アミン塩。

## 【 0 0 5 8 】

（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリルアルキルアミド、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、N, N-ジメチル（メタ）アクリルアミド等の不飽和ア

ミド類；アリルアルコール等のアリル類；ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート等の不飽和アミノ化合物類；メトキシポリエチレングリコールモノビニルエーテル、ポリエチレングリコールモノビニルエーテル、メトキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アリルエーテル、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アリルエーテル等のビニルエーテル又はアリルエーテル類。

## 【 0 0 5 9 】

次に、本発明における単量体混合物の共重合方法について以下に説明する。

上記共重合方法としては、例えば、単量体混合物と重合開始剤とを用いて、溶液重合や塊状重合等の公知の重合方法により行うことができる。重合開始剤としては、公知のものを使用することができ特に限定されず、例えば、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム等の過硫酸塩；過酸化水素；アゾビス-2-メチルプロピオンアミジン塩酸塩、アゾイソブチロニトリル等のアゾ化合物；ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド等のパーオキシド等が挙げられる。また、促進剤として、例えば、亜硫酸水素ナトリウム、亜硫酸ナトリウム、モール塩、ピロ重亜硫酸ナトリウム、ホルムアルデヒドナトリウムスルホキシレート、アスコルビン酸等の還元剤；エチレンジアミン、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム、グリシン等のアミン化合物等を併用することもできる。これらの重合開始剤や促進剤は、それぞれ単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

## 【 0 0 6 0 】

上記共重合方法においては、連鎖移動剤も必要に応じて使用することができる。このような連鎖移動剤としては、公知のものを使用でき特に限定されず、例えば、メルカプトプロピオン酸、メルカプトプロピオン酸2-エチルヘキシルエステル、オクタン酸2-メルカプトエチルエステル、1, 8-ジメルカプト-3, 6-ジオキサオクタン、デカントリチオール、ドデシルメルカプタン、ヘキサデカンチオール、デカンチオール、四塩化炭素、四臭化炭素、 $\alpha$ -メチルスチレンダイマー、ターピノーレン、 $\alpha$ -テルピネン、 $\gamma$ -テルピネン、ジペンテン、2-アミノプロパン-1-オール等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

## 【 0 0 6 1 】

上記共重合方法は、回分式でも連続式でも行なうことができる。また、共重合の際、必要に応じて使用される溶媒としては、公知のものを使用でき特に限定されず、例えば、水；メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコールなどのアルコール類；ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、*n*-ヘプタン等の芳香族又は脂肪族炭化水素類；酢酸エチル等のエステル類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、単量体混合物及び得られるポリカルボン酸系共重合体の溶解性の点から、水及び炭素数1～4の低級アルコールからなる群より選択される1種又は2種以上の溶媒を用いることが好ましい。

## 【 0 0 6 2 】

上記共重合方法において、単量体混合物や重合開始剤等の反応容器への添加方法としては特に限定されず、例えば、反応容器に単量体混合物の全てを仕込み、重合開始剤を反応容器内に添加することによって共重合を行う方法；反応容器に単量体混合物の一部を仕込み、重合開始剤と残りの単量体混合物を反応容器内に添加することによって共重合を行う方法、反応容器に重合溶媒を仕込み、単量体と重合開始剤の全量を添加する方法等が挙げられる。このような方法の中でも、得られる共重合体の分子量分布を狭く（シャープに）することができ、セメント組成物等の流動性を高める作用であるセメント分散性を向上することができることから、重合開始剤と単量体を反応容器に逐次滴下する方法で共重合を行うことが好ましい。

## 【 0 0 6 3 】

上記共重合方法において、共重合温度等の共重合条件としては、用いられる共重合方法、溶媒、重合開始剤、連鎖移動剤により適宜定められ特に限定されず、例えば、共重合温度としては、通常0～150℃であることが好ましい。より好ましくは、40～120℃であり、更に好ましくは、50～100℃であり、特に好ましくは、60～85℃である。

上記共重合方法により得られる共重合体は、そのままでもセメント混和剤の主成

分として用いられるが、必要に応じて、更にアルカリ性物質で中和して用いてもよい。アルカリ性物質としては特に限定されず、例えば、一価金属及び二価金属の水酸化物、塩化物及び炭酸塩等の無機塩；アンモニア；有機アミン等を用いることが好ましい。

#### 【 0 0 6 4 】

上記共重合方法では、上記不飽和カルボン酸系単量体（B）の中和率を0～60 mol %として単量体混合物の共重合を行うことが好ましい。不飽和カルボン酸系単量体（B）の中和率は、不飽和カルボン酸系単量体（B）の全モル数を100 mol %としたときに、塩を形成している不飽和カルボン酸系単量体（B）のmol %で表されることになる。不飽和カルボン酸系単量体（B）の中和率が60 mol %を超えると、共重合工程における重合率が上がらず、得られる共重合体の分子量が低下したり、製造効率が低下したりするおそれがある。より好ましくは、0～50 mol %であり、更に好ましくは、0～40 mol %、更に好ましくは、0～30 mol %であり、特に好ましくは、0～20 mol %であり、最も好ましくは、0～10 mol %である。

#### 【 0 0 6 5 】

上記不飽和カルボン酸系単量体（B）の中和率を0～60 mol %として共重合を行う方法としては、例えば、全て酸型である不飽和カルボン酸系単量体（B）、すなわち全ての不飽和カルボン酸系単量体（B）において上記一般式（1）におけるMが水素原子であるものを中和せずに共重合に付することにより行う方法や、不飽和カルボン酸系単量体（B）をアルカリ性物質を用いてナトリウム塩やアンモニウム塩等の塩の形態に中和するときに中和率を0～60 mol %としたものを共重合に付することにより行う方法等が挙げられる。

#### 【 0 0 6 6 】

本発明のポリカルボン酸系共重合体は、上述したように単量体混合物を共重合してなるが、このような共重合体の分子量としては特に限定されず、例えば、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（以下、「GPC」という）によるポリエチレングリコール換算での重量平均分子量（Mw）としては、例えば、500～500000であることが好ましい。500未満であると、ポリカルボン酸系共

重合体の減水性能が低下するおそれがあり、500000を超えると、ポリカルボン酸系共重合体の減水性能、スランプロス防止能が低下するおそれがある。より好ましくは、5000～300000であり、最も好ましくは8000～100000の範囲である。なお、本明細書中、共重合体の重量平均分子量は、下記GPC測定条件により測定される値である。

【0067】

GPC分子量測定条件

使用カラム：東ソー社製TSK guard column SWXL+TSK gel  
1 G4000SWXL+G3000SWXL+G2000SWXL

溶離液：水100999g、アセトニトリル6001gの混合溶媒に酢酸ナトリウム三水和物115.6gを溶かし、更に30%水酸化ナトリウム水溶液でpH  
6.0に調整した溶離液を用いる。

溶離液流速：0.8ml/sec

カラム温度：35℃

標準物質：ポリエチレングリコール、重量平均分子量(Mw) 272500、219300、85000、46000、24000、12600、4250、7100、1470。

検出器：日本Waters社製 示差屈折検出器

解析ソフト：日本Waters社製 MILLENNIUM Ver. 2.18

【0068】

本発明のポリカルボン酸系共重合体は、セメント混和剤の成分として好適に用いることができるものである。セメント混和剤は、セメント組成物等に混和することができる剤、すなわちセメント添加剤等を含んでなる剤を意味する。本発明のポリカルボン酸系共重合体を主成分として含むセメント混和剤は、本発明の好ましい実施形態の一つである。

【0069】

本発明のポリカルボン酸系共重合体は、セメント混和剤を構成するセメント添加剤の主成分として好適に用いることができるものである。本発明のポリカルボン酸系共重合体を含んでなるセメント添加剤もまた本発明の1つである。このよう

なセメント添加剤について以下に説明する。

上記セメント添加剤は、セメントペースト、モルタル、コンクリート等のセメント組成物に加えて用いることができる。

上記セメント組成物としては特に限定されず、例えば、セメント、水、細骨材、粗骨材等を含む通常用いられるものが挙げられる。また、フライアッシュ、高炉スラグ、シリカヒューム、石灰石等の微粉体を添加したものであってもよい。

【0070】

上記セメントとしては特に限定されず、例えば、普通、早強、超早強、中庸熟、白色等のポルトランドセメント；アルミナセメント、フライアッシュセメント、高炉セメント、シリカセメント等の混合ポルトランドセメント等が挙げられる。上記セメントのコンクリート  $1\text{ m}^3$  当たりの配合量及び単位水量としては特に限定されず、例えば、高耐久性・高強度のコンクリートを製造するためには、単位水量  $80\sim 185\text{ kg/m}^3$ 、水／セメント比  $=10\sim 70\%$  とすることが好ましい。より好ましくは、単位水量  $100\sim 175\text{ kg/m}^3$ 、水／セメント比  $=10\sim 65\%$  である。

【0071】

上記セメント添加剤のセメント組成物への添加方法及び添加量としては特に限定されず、例えば、添加量としては、本発明のポリカルボン酸系共重合体がセメント重量の全量  $100$  重量％に対して、 $0.01\sim 10$  重量％となるようにすることが好ましい。 $0.01$  重量％未満であると、性能的に不十分となるおそれがあり、 $10$  重量％を超えると、経済性が劣ることとなる。なお、上記重量％は、固形分換算の値である。

【0072】

上記セメント添加剤は、通常用いられるセメント分散剤と併用することができる。上記セメント分散剤としては特に限定されず、例えば、以下のもの等が挙げられる。

リグニンスルホン酸塩；ポリオール誘導体；ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物；メラミンスルホン酸ホルマリン縮合物；ポリスチレンスルホン酸塩；特開平  $1-113419$  号公報に記載の如くアミノアリアルスルホン酸－フェノール

ーホルムアルデヒド縮合物等のアミノスルホン酸系；特開平 7-267705 号公報に記載の如く（メタ）成分として、ポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリル酸エステル系化合物と（メタ）アクリル酸系化合物との共重合体及び／又はその塩と、（b）成分として、ポリアルキレングリコールモノ（メタ）ア릴エーテル系化合物と無水マレイン酸との共重合体及び／若しくはその加水分解物、並びに／又は、その塩と、（c）成分として、ポリアルキレングリコールモノ（メタ）ア릴エーテル系化合物と、ポリアルキレングリコール系化合物のマレイン酸エステルとの共重合体及び／又はその塩とを含むセメント分散剤；特許第 2508113 号明細書に記載の如く A 成分として、（メタ）アクリル酸のポリアルキレングリコールエステルと（メタ）アクリル酸（塩）との共重合体、B 成分として、特定のポリエチレングリコールポリプロピレングリコール系化合物、C 成分として、特定の界面活性剤からなるコンクリート混和剤；特開昭 62-216950 号公報に記載の如く（メタ）アクリル酸のポリエチレン（プロピレン）グリコールエステル若しくはポリエチレン（プロピレン）グリコールモノ（メタ）ア릴エーテル、（メタ）アリスルホン酸（塩）、並びに、（メタ）アクリル酸（塩）からなる共重合体。

## 【 0 0 7 3 】

特開平 1-226757 号公報に記載の如く（メタ）アクリル酸のポリエチレン（プロピレン）グリコールエステル、（メタ）アリスルホン酸（塩）、及び、（メタ）アクリル酸（塩）からなる共重合体；特公平 5-36377 号公報に記載の如く（メタ）アクリル酸のポリエチレン（プロピレン）グリコールエステル、（メタ）アリスルホン酸（塩）若しくは p-（メタ）アリオキシベンゼンスルホン酸（塩）、並びに、（メタ）アクリル酸（塩）からなる共重合体；特開平 4-149056 号公報に記載の如くポリエチレングリコールモノ（メタ）ア릴エーテルとマレイン酸（塩）との共重合体；特開平 5-170501 号公報に記載の如く（メタ）アクリル酸のポリエチレングリコールエステル、（メタ）アリスルホン酸（塩）、（メタ）アクリル酸（塩）、アルカンジオールモノ（メタ）アクリレート、ポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリレート、及び、分子中にアミド基を有する  $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和単量体からなる共重合体；特開平



6-191918号公報に記載の如くポリエチレングリコールモノ（メタ）ア릴エーテル、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸アルキルエステル、（メタ）アクリル酸（塩）、並びに、（メタ）アリルスルホン酸（塩）若しくはp-（メタ）アリルオキシベンゼンスルホン酸（塩）からなる共重合体；特開平5-43288号公報に記載の如くアルコキシポリアルキレングリコールモノアリルエーテルと無水マレイン酸との共重合体、若しくは、その加水分解物、又は、その塩；特公昭58-38380号公報に記載の如くポリエチレングリコールモノアリルエーテル、マレイン酸、及び、これらの単量体と共重合可能な単量体からなる共重合体、若しくは、その塩、又は、そのエステル。

## 【0074】

特公昭59-18338号公報に記載の如くポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリル酸エステル系単量体、（メタ）アクリル酸系単量体、及び、これらの単量体と共重合可能な単量体からなる共重合体；特開昭62-119147号公報に記載の如くスルホン酸基を有する（メタ）アクリル酸エステル及び必要によりこれと共重合可能な単量体からなる共重合体、又は、その塩；特開平6-271347号公報に記載の如くアルコキシポリアルキレングリコールモノアリルエーテルと無水マレイン酸との共重合体と、末端にアルケニル基を有するポリオキシアルキレン誘導体とのエステル化反応物；特開平6-298555号公報に記載の如くアルコキシポリアルキレングリコールモノアリルエーテルと無水マレイン酸との共重合体と、末端に水酸基を有するポリオキシアルキレン誘導体とのエステル化反応物；特開昭62-68806号公報に記載の如く3-メチル-3ブテン-1-オール等の特定の不飽和アルコールにエチレンオキシド等を付加したアルケニルエーテル系単量体、不飽和カルボン酸系単量体、及び、これらの単量体と共重合可能な単量体からなる共重合体、又は、その塩等のポリカルボン酸（塩）。これらセメント分散剤は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

## 【0075】

上記セメント分散剤を併用する場合には、使用するセメント分散剤の種類、配合

及び試験条件等の違いにより一義的に決められないが、上記セメント添加剤と上記セメント分散剤との配合重量の割合は、5～95：95～5であることが好ましい。より好ましくは、10～90：90～10である。

また、上記セメント添加剤は、他のセメント添加剤と組み合わせて用いることもできる。上記他のセメント添加剤としては特に限定されず、例えば、以下に示す様な他の公知のセメント添加剤（材）等が挙げられる。

#### 【0076】

（１）水溶性高分子物質：ポリアクリル酸（ナトリウム）、ポリメタクリル酸（ナトリウム）、ポリマレイン酸（ナトリウム）、アクリル酸・マレイン酸共重合物のナトリウム塩等の不飽和カルボン酸重合物；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリオキシエチレンあるいはポリオキシプロピレンのポリマー又はそれらのコポリマー；メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、カルボキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等の非イオン性セルロースエーテル類；酵母グルカンやキサンタンガム、 $\beta$ -1, 3グルカン類（直鎖状、分岐鎖状の何れでも良く、一例を挙げれば、カードラン、パラミロン、バキマン、スクレログルカン、ラミナラン等）等の微生物醗酵によって製造される多糖類；ポリアクリルアミド；ポリビニルアルコール；デンプン；デンプンリン酸エステル；アルギン酸ナトリウム；ゼラチン；分子内にアミノ基を有するアクリル酸のコポリマー及びその四級化合物等。

#### 【0077】

（２）高分子エマルジョン：（メタ）アクリル酸アルキル等の各種ビニル単量体の共重合物等。

（３）遅延剤：グルコン酸、グルコヘプトン酸、アラボン酸、リンゴ酸又はクエン酸、及び、これらの、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、アンモニウム、トリエタノールアミン等の無機塩又は有機塩等のオキシカルボン酸並びにその塩；グルコース、フラクトース、ガラクトース、サッカロース、キシロース、アピオース、リボース、異性化糖等の単糖類や、二糖、三糖等のオリゴ糖、又はデキストリン等のオリゴ糖、又はデキストラン等の多糖類、これらを含

む糖蜜類等の糖類；ソルビトール等の糖アルコール；珪弗化マグネシウム；リン酸並びにその塩又はホウ酸エステル類；アミノカルボン酸とその塩；アルカリ可溶タンパク質；フミン酸；タンニン酸；フェノール；グリセリン等の多価アルコール；アミノトリ（メチレンホスホン酸）、1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸、エチレンジアミンテトラ（メチレンホスホン酸）、ジエチレントリアミンペンタ（メチレンホスホン酸）及びこれらのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩等のホスホン酸及びその誘導体等。

【 0 0 7 8 】

（４）早強剤・促進剤：塩化カルシウム、亜硝酸カルシウム、硝酸カルシウム、臭化カルシウム、ヨウ化カルシウム等の可溶性カルシウム塩；塩化鉄、塩化マグネシウム等の塩化物；硫酸塩；水酸化カリウム；水酸化ナトリウム；炭酸塩；チオ硫酸塩；ギ酸及びギ酸カルシウム等のギ酸塩；アルカノールアミン；アルミナセメント；カルシウムアルミネートシリケート等。

（５）鉱油系消泡剤：燈油、流動パラフィン等。

（６）油脂系消泡剤：動植物油、ごま油、ひまし油、これらのアルキレンオキシド付加物等。

（７）脂肪酸系消泡剤：オレイン酸、ステアリン酸、これらのアルキレンオキシド付加物等。

（８）脂肪酸エステル系消泡剤：グリセリンモノリシノレート、アルケニルコハク酸誘導体、ソルビトールモノラウレート、ソルビトールトリオレエート、天然ワックス等。

【 0 0 7 9 】

（９）オキシアルキレン系消泡剤：（ポリ）オキシエチレン（ポリ）オキシプロピレン付加物等のポリオキシアルキレン類；ジエチレングリコールヘプチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシプロピレンブチルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン２-エチルヘキシルエーテル、炭素数１２～１４の高級アルコールへのオキシエチレンオキシプロピレン付加物等の（ポリ）オキシアルキルエーテル類；ポリオキシプロピレンフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等の（ポリ）オキシアルキレン

(アルキル) アリールエーテル類; 2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオール、2, 5-ジメチル-3-ヘキシシン-2, 5-ジオール、3-メチル-1-ブチン-3-オール等のアセチレンアルコールにアルキレンオキシドを付加重合させたアセチレンエーテル類; ジエチレングリコールオレイン酸エステル、ジエチレングリコールラウリル酸エステル、エチレングリコールジステアリン酸エステル等の(ポリ)オキシアルキレン脂肪酸エステル類; ポリオキシエチレンソルビタンモノラウリン酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタントリオレイン酸エステル等の(ポリ)オキシアルキレンソルビタン脂肪酸エステル類; ポリオキシプロピレンメチルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンドデシルフェノールエーテル硫酸ナトリウム等の(ポリ)オキシアルキレンアルキル(アリール)エーテル硫酸エステル塩類; (ポリ)オキシエチレンステアリン酸エステル等の(ポリ)オキシアルキレンアルキルリン酸エステル類; ポリオキシエチレンラウリルアミン等の(ポリ)オキシアルキレンアルキルアミン類; ポリオキシアルキレンアミド等。

【0080】

(10) アルコール系消泡剤: オクチルアルコール、ヘキサデシルアルコール、アセチレンアルコール、グリコール類等。

(11) アミド系消泡剤: アクリレートポリアミン等。

(12) リン酸エステル系消泡剤: リン酸トリブチル、ナトリウムオクチルホスフェート等。

(13) 金属石鹼系消泡剤: アルミニウムステアレート、カルシウムオレエート等。

(14) シリコーン系消泡剤: ジメチルシリコーン油、シリコーンペースト、シリコーンエマルジョン、有機変性ポリシロキサン(ジメチルポリシロキサン等のポリオルガノシロキサン)、フルオロシリコーン油等。

【0081】

(15) AE剤: 樹脂石鹼、飽和あるいは不飽和脂肪酸、ヒドロキシステアリン酸ナトリウム、ラウリルサルフェート、ABS(アルキルベンゼンスルホン酸)、LAS(直鎖アルキルベンゼンスルホン酸)、アルカンサルホネート、ポリオ

キシエチレンアルキル（フェニル）エーテル、ポリオキシエチレンアルキル（フェニル）エーテル硫酸エステル又はその塩、ポリオキシエチレンアルキル（フェニル）エーテルリン酸エステル又はその塩、蛋白質材料、アルケニルスルホコハク酸、 $\alpha$ -オレフィンスルホネート等。

## 【 0 0 8 2 】

（１６）その他界面活性剤：オクタデシルアルコールやステアリルアルコール等の分子内に６～３０個の炭素原子を有する脂肪族１価アルコール、アビエチルアルコール等の分子内に６～３０個の炭素原子を有する脂環式１価アルコール、ドデシルメルカプタン等の分子内に６～３０個の炭素原子を有する１価メルカプタン、ノニルフェノール等の分子内に６～３０個の炭素原子を有するアルキルフェノール、ドデシルアミン等の分子内に６～３０個の炭素原子を有するアミン、ラウリン酸やステアリン酸等の分子内に６～３０個の炭素原子を有するカルボン酸に、エチレンオキシド、プロピレンオキシド等のアルキレンオキシドを１０モル以上付加させたポリアルキレンオキシド誘導体類；アルキル基又はアルコキシル基を置換基として有しても良い、スルホン基を有する２個のフェニル基がエーテル結合した、アルキルジフェニルエーテルスルホン酸塩類；各種アニオン性界面活性剤；アルキルアミンアセテート、アルキルトリメチルアンモニウムクロライド等の各種カチオン性界面活性剤；各種ノニオン性界面活性剤；各種両性界面活性剤等。

## 【 0 0 8 3 】

（１７）防水剤：脂肪酸（塩）、脂肪酸エステル、油脂、シリコン、パラフィン、アスファルト、ワックス等。

（１８）防錆剤：亜硝酸塩、リン酸塩、酸化亜鉛等。

（１９）ひび割れ低減剤：ポリオキシアルキルエーテル類；２-メチル-２，４-ペンタンジオール等のアルカンジオール類等。

（２０）膨張材：エトリンガイト系、石炭系等。

## 【 0 0 8 4 】

その他の公知のセメント添加剤（材）としては、セメント湿潤剤、増粘剤、分離低減剤、凝集剤、乾燥収縮低減剤、強度増進剤、セルフレベリング剤、防錆剤、

差色剤、防カビ剤、高炉スラグ、フライアッシュ、シンダーアッシュ、クリンカーアッシュ、ハスクアッシュ、シリカヒューム、シリカ粉末、石膏等を挙げることができる。これら公知のセメント添加剤（材）は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

#### 【0085】

上記セメント添加剤は、上述した公知のセメント分散剤やセメント添加剤（材）の他に、セメント組成物の分散性、抑泡制等を向上させるものと併用させてもよい。

上記セメント添加剤や上記セメント分散剤をセメント組成物に加える方法としては特に限定されず、例えば、これらのセメント添加剤やセメント分散剤を混合してセメント混和剤とし、セメント組成物への混入を容易として行うことが好ましい。

#### 【0086】

上記セメント混和剤を加えたセメント組成物は、流動性及び流動保持性が優れることから、減水性と作業性が優れたものとなり、しかも、その硬化物の強度や耐久性が優れたものとなる。従って、本発明のポリカルボン酸系共重合体を含むセメント混和剤は、超高強度コンクリートに好適に用いることができ、超高強度用減水剤として十分な作用効果を発揮することができることとなる。

#### 【0087】

##### 【実施例】

以下に実施例を掲げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。尚、特に断りのない限り、％は、重量％を意味するものとする。

#### 【0088】

##### 実施例 1

温度計、攪拌機、滴下装置、窒素導入管及び還流冷却装置を備えたガラス製反応装置にポリエチレンイミンエチレンオキシド付加物（ $M_w$  600 のポリエチレンイミンの活性水素にエチレンオキシドを平均付加モル数 3 で付加した化合物）500部を仕込み、攪拌下に反応装置内を窒素置換し、窒素雰囲気下で 20℃以下

に冷却した。反応系内を20℃以下に保ち、グリシジルメタクリレート44.3部を1時間で添加した。添加終了後、20℃以下で1時間攪拌を続け、ポリエチレンイミン/エチレンオキシド付加物単量体（ポリエチレンイミンEO付加物マクロマー）を得た。

【0089】

#### 実施例2

温度計、攪拌機、滴下装置、窒素導入管及び還流冷却装置を備えたガラス製反応装置にポリエチレンイミンエチレンオキシド付加物（Mw600のポリエチレンイミンの活性水素にエチレンオキシドを平均付加モル数3で付加した化合物）500部を仕込み、攪拌下に反応装置内を窒素置換し、窒素雰囲気下で20℃以下に冷却した。反応系内を20℃以下に保ちつつメタクリル酸無水物51.2部を1時間で添加した。添加終了後、20℃以下で1時間攪拌を続け、ポリエチレンイミン/エチレンオキシド付加物単量体（ポリエチレンイミンEO付加物マクロマー）を得た。

【0090】

#### 実施例3

温度計、攪拌機、滴下装置、窒素導入管及び還流冷却装置を備えたガラス製反応装置に水984.3部を仕込み、攪拌下に反応装置内を窒素置換し、窒素雰囲気下で80℃まで加熱した。メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート（エチレンオキシドの平均付加モル数25）625.5部、メタクリル酸166.0部、実施例1で合成したポリエチレンイミンEO付加物マクロマー208.5部、水250.0部及び連鎖移動剤として3-メルカプトプロピオン酸15.7部を混合したモノマー水溶液並びに10.4%過硫酸アンモニウム水溶液200.0部を2時間で滴下した。滴下終了後、更に10.4%過硫酸アンモニウム水溶液50.0部を0.5時間で滴下した。その後、2時間引き続いて80℃に温度を維持し、重合反応を完結させ、重量平均分子量17400のポリカルボン酸系共重合体水溶液を得た。

【0091】

#### 実施例4

温度計、攪拌機、滴下装置、窒素導入管及び還流冷却装置を備えたガラス製反応装置に水 1 1 7. 2 部を仕込み、攪拌下に反応装置内を窒素置換し、窒素雰囲気下で 8 0℃まで加熱した。メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート（エチレンオキシドの平均付加モル数 2 5）6 9. 5 部、メタクリル酸 2 5. 2 部、実施例 1 で合成したポリエチレンイミン E O 付加物マクロマー 2 5. 3 部、水 3 0. 0 部及び連鎖移動剤として 3 -メルカプトプロピオン酸 2. 8 部を混合したモノマー水溶液並びに %過硫酸アンモニウム水溶液 2 4. 0 部を 2 時間で滴下した。滴下終了後、更に 1 0. 4 %過硫酸アンモニウム水溶液 6. 0 部を 0. 5 時間で滴下した。その後、2 時間引き続いて 8 0℃に温度を維持し、重合反応を完結させ、重量平均分子量 1 4 0 0 0 のポリカルボン酸系共重合体水溶液を得た。

## 【 0 0 9 2 】

## 実施例 5

温度計、攪拌機、滴下装置、窒素導入管及び還流冷却装置を備えたガラス製反応装置に水 1 4 5 8. 2 部を仕込み、攪拌下に反応装置内を窒素置換し、窒素雰囲気下で 8 0℃まで加熱した。メトキシポリエチレングリコールモノアクリレート（エチレンオキシドの平均付加モル数 2 3）5 8 1. 7 部、アクリル酸 1 4 9. 5 部、水 2 0 3. 0 部及び連鎖移動剤として 3 -メルカプトプロピオン酸 2 0. 2 部を混合したモノマー水溶液、実施例 1 で合成したポリエチレンイミン E O 付加物マクロマー 1 9 8. 8 部及び水 1 9 8. 8 部を混合した水溶液、並びに、1 5 %過硫酸ナトリウム水溶液 2 4 8. 0 部を 2 時間で滴下した。滴下終了後、更に 1 5 %過硫酸ナトリウム水溶液 6 2. 0 部を 0. 5 時間で滴下した。その後、2 時間引き続いて 8 0℃に温度を維持し、重合反応を完結させ、重量平均分子量 1 1 3 0 0 のポリカルボン酸系共重合体水溶液を得た。

## 【 0 0 9 3 】

## 実施例 6

温度計、攪拌機、滴下装置、窒素導入管及び還流冷却装置を備えたガラス製反応装置に水 1 4 5 5. 3 部を仕込み、攪拌下に反応装置内を窒素置換し、窒素雰囲気下で 8 0℃まで加熱した。メトキシポリエチレングリコールモノアクリレート



(エチレンオキシドの平均付加モル数23) 539部、アクリル酸189.2部、水202.9部及び連鎖移動剤として3-メルカプトプロピオン酸20.8gを混合したモノマー水溶液、実施例1で合成したポリエチレンイミンEO付加物マクロマー201.9部及び水201.9部を混合した水溶液、並びに、15%過硫酸ナトリウム水溶液248部を2時間で滴下した。滴下終了後、更に15%過硫酸ナトリウム水溶液62部を0.5時間で滴下した。その後、2時間引き続いて80℃に温度を維持し、重合反応を完結させ、重量平均分子量11000のポリカルボン酸系共重合体水溶液を得た。

【0094】

## 実施例7

温度計、攪拌機、滴下装置、窒素導入管及び還流冷却装置を備えたガラス製反応装置に水117.2部を仕込み、攪拌下に反応装置内を窒素置換し、窒素雰囲気下で80℃まで加熱した。メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート(エチレンオキシドの平均付加モル数25) 69.5部、メタクリル酸25.2部、実施例2で合成したポリエチレンイミンEO付加物マクロマー及び連鎖移動剤として3-メルカプトプロピオン酸2.8部を混合したモノマー水溶液並びに10.4%過硫酸アンモニウム水溶液24.0部を2時間で滴下した。滴下終了後、更に10.4%過硫酸アンモニウム水溶液6.0部を0.5時間で滴下した。その後、2時間引き続いて80℃に温度を維持し、重合反応を完結させ、重量平均分子量12000のポリカルボン酸系共重合体水溶液を得た。

【0095】

## 実施例8

温度計、攪拌機、滴下装置、窒素導入管及び還流冷却装置を備えたガラス製反応容器に水984.3gを仕込み、攪拌下に反応装置内を窒素置換し、窒素雰囲気下で80℃まで加熱した。メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート(エチレンオキシドの平均付加モル数25) 603.9g、メタクリル酸187.6g、実施例1で合成したポリエチレンイミンEO付加物マクロマー208.5g、水250g及び3-メルカプトプロピオン酸18gを混合したモノマー水溶液並びに10.4%過硫酸アンモニウム水溶液200gを2時間で滴下した。

滴下終了後、更に 10.4%過硫酸アンモニウム水溶液 50 g を 30 分かけて滴下した。その後、2 時間引き続いて 80℃に温度を維持し、重合反応を完結させ、重量平均分子量 12300 のポリカルボン酸系共重合体水溶液を得た。

【0096】

#### 比較例 1

温度計、攪拌機、窒素導入管及び還流冷却装置を備えたガラス製反応容器に水 99.7 g を仕込み、攪拌下に反応装置内を窒素置換し、窒素雰囲気下で 80℃まで加熱した。メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート（エチレンオキシドの平均付加モル数 25）79 g、メタクリル酸 21 g、水 24.7 g 及び 3-メルカプトプロピオン酸 0.66 g からなるモノマー水溶液を 4 時間、過硫酸アンモニウム 1.2 g 及び水 23.8 g からなる開始剤水溶液を 5 時間かけて反応容器に滴下した。開始剤水溶液滴下終了後、1 時間引き続いて 80℃に温度を維持し、重合反応を完結させた。反応終了後、30%水酸化ナトリウム水溶液で pH 7.0 まで中和して、重量平均分子量 24000 の共重合体を得た。

【0097】

#### モルタル調製方法

太平洋普通ポルトランドセメント（商品名、太平洋セメント社製）800 g、豊浦標準砂 400 g をモルタルミキサー（商品名：N-50、テスコ社製）により低速回転で 30 秒間空練りした。次いで、実施例で製造したポリカルボン酸系共重合体又は比較例で製造した共重合体を配合した水 180 g を空練りしたセメントと砂との混合物に投入して、高速回転で 5 分間混練してモルタルを調製した。実施例のポリカルボン酸系共重合体及び比較例の共重合体は、セメント重量に対する固形分重量%が表 1 に示した値となるように配合した。なお、それぞれのモルタルの調製において、モルタルミキサーによる空練り及び混練条件は均一になるようにした。

【0098】

#### 評価方法

##### （1）モルタル均一時間

モルタルミキサーによりポリカルボン酸系共重合体や共重合体を配合した水 18

0 g を空練りしたセメントと砂の混合物に投入して高速回転で 5 分間混練する際にモルタルが均一状態となった時間（秒）を、目視により測定してモルタル均一時間とした。結果を表 1 に示した。

【0 0 9 9】

（2）フロー値

調製したモルタルを注水後 6 分後に、ステンレス板上に置いた直径 5 5 m m、高さ 5 0 m m の中空円筒の容器に詰め、次いで、この中空円筒の容器を垂直に持ち上げた後、ステンレス板上に広がったモルタルの直径を縦横 2 方向について測定し、この平均値をフロー値（m m）とした。フロー値は大きいほど流動性が高いことを示している。結果を表 1 に示した。

【0 1 0 0】

（3）貫入時間

調製したモルタルを J I S R 5 2 0 1 に規定されているセメントペースト容器に詰め、1 5 分間、7 5 分間静置した後、J I S R 5 2 0 1 に規定されている標準棒を装備したビカー針装置の標準棒の先端をセメントペースト容器に詰めたモルタルに接触させた状態から標準棒を落下させた。標準棒がセメントペースト容器の底に到達するまでの時間を貫入時間（秒）とした。貫入時間が大きいほどモルタルの粘性が高いことを示している。結果を表 1 に示した。

【0 1 0 1】

【表 1】

	ポリカルボン酸系共重合体			共重合体
	実施例 3	実施例 7	実施例 8	比較例 1
添加量 (重量% / セメント)	0. 53	0. 53	0. 49	0. 32
フロー値 (mm)	190	186	196	192
15 分後の モルタル貫入時間 (秒)	0. 9	0. 91	0. 44	0. 95
75 分後の モルタル貫入時間 (秒)	1. 26	1. 3	0. 59	1. 65

【0 1 0 2】

ポリエチレンイミンEO付加物マクロマーを含まない比較例1の共重合体とポリエチレンイミンEO付加物マクロマーを含む実施例のポリカルボン酸系共重合体の15分後、75分後のモルタル貫入時間を比較すると、比較例1の共重合体では75分後の貫入時間が1.65秒であるのに対して、実施例のポリカルボン酸系共重合体では0.59～1.30秒と非常に貫入時間が短くなっており、比較例1の共重合体を用いて調製したモルタルよりもモルタルの粘性が低いことが分かる。ポリエチレンイミンEO付加物マクロマーを含むポリカルボン酸系共重合体にモルタルの粘性を低下させる効果があることがわかる。

【0103】

【発明の効果】

本発明のポリカルボン酸系共重合体は、上述の構成よりなるので、セメント混和剤の成分として用いることにより、セメント組成物等の減水性や作業性を優れたものとし、しかも、その硬化物の強度や耐久性を優れたものとすることができることから、セメントペースト、モルタル、コンクリート等、特に超高強度コンクリートに好適に適用することができるものである。

【書類名】                      要約書

【要約】

【課題】    セメント組成物等の減水性や作業性を優れたものとし、しかも、その硬化物の強度や耐久性を優れたものとすることができることから、超高強度コンクリートに好適に用いることができるポリカルボン酸系共重合体及びセメント添加剤を提供する。

【解決手段】    ポリアルキレンイミン系不飽和単量体（A）及び不飽和カルボン酸系単量体（B）を含む単量体混合物を共重合してなるポリカルボン酸系共重合体。

【選択図】                      なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2000-399466
受付番号	50001696402
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成12年12月28日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成12年12月27日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000004628]

1. 変更年月日 2000年12月 6日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号  
氏 名 株式会社日本触媒